

## 明細書

## 表面処理鋼板およびその製造方法

## 技術分野

本発明は、耐食性および表面外観に優れ、表面処理皮膜にクロムを含まない表面処理鋼板およびその製造方法に関する。本発明の鋼板は、自動車用、家電用あるいは建材用等に広く用いられる。

## 背景技術

自動車用鋼板、家電製品用鋼板、建材用鋼板には、従来から亜鉛あるいはアルミニウムを含有する金属めっきを鋼板の表面に設け、さらにクロメート処理された鋼板が幅広く用いられてきた。クロメート処理は、耐食性（耐白錆性、耐赤錆性）を向上させる目的で、6価クロムを主要成分とした処理液によりクロメート層を形成させるものである。しかし、クロメート処理は公害規制物質である6価クロムを使用するため、最近では、環境に対する影響度の観点からクロムの使用規制が進みつつある。

これに伴い表面処理のクロメートフリー化が指向されている。特に表面処理鋼板の製造時の排水処理、あるいは製品を取扱う作業者やユーザーへの影響を考慮し、製品中に環境や人体に有害な物質（特に6価クロム）を含まない環境調和型表面処理鋼板が求められている。また、 $\text{Cr}^{3+}$ は $\text{Cr}^{6+}$ に比べ環境や人体への影響は少ないものの、実際に市場で使用された場合、皮膜中の $\text{Cr}^{6+}$ と $\text{Cr}^{3+}$ を見分けることは困難である。このような背景から、 $\text{Cr}$ 化合物を含まず、しかもクロメート処理に匹敵する優れた耐食性等の性能を有するクロメートフリー皮膜が強く望まれている。

このような要望に対して、従来から使用されていたクロメート処理液の6価クロムに代わる成分として、バナジウム化合物を含有した溶液を用い、浸漬、塗布、

電解処理などの方法によってめっき表面に薄膜を形成させる技術が数多く提案されている。

特に、亜鉛やアルミニウムの防錆剤として広く知られる 5 価の価数を有するバナジウム化合物が注目された。5 価のバナジウム化合物は貴な酸化還元電位をもち、酸化作用を有するため、めっき表面に不動態皮膜を形成して腐食環境下でのアノード腐食反応の抑制剤として防錆効果を発揮すると考えられている。

例えば特開平 1-92279 号公報や特開平 1-131281 号公報では、主にりん酸イオンとバナジン酸イオンを含有する塗料で処理を行う方法が開示されている。しかしながら、これらの方法は、主に 5 価のバナジウム化合物による防錆効果を狙ったものであるが、現実には大きな防食効果は得られない。また、特開 2002-30460 号公報では、バナジウム化合物とジルコニウム、チタニウム化合物等を含む表面処理液も提案されている。この技術は、5 価のバナジウム化合物を一部還元した 2~4 価のバナジウム化合物によって皮膜を形成したものであるが、この場合、腐食抑制効果が小さい 2 価あるいは 3 価のバナジウム化合物皮膜が混在するため、十分な耐食性が得られない。同時に、湿潤環境等にさらされた場合、皮膜の着色が顕著になり外観劣化も生じる。

一方、上述の表面処理鋼板を、例えば、屋根材や外壁材等の建材用途あるいは冷蔵庫の裏板等の家電用途から見た場合、中でもガルバリウム（55%Al-1.5%Si-残部Zn）に代表されるような、高Al含量のAl-Zn合金めっき鋼板等がよく用いられる。その理由は、Al-Zn合金めっき鋼板は、めっき外観が美しく且つ耐食性にも優れていることから、いずれの用途でも無塗装のままで用いることが出来るからである。これらの用途では、めっき鋼板に長期にわたる防食性が要求されるだけでなく、湿潤環境等に曝されてもめっき表面が変色することなく、めっき表面の美観が与える商品価値が長期間にわたって維持されることも要求される。

さらに、亜鉛あるいはアルミニウムを含有する金属めっきを加工すると、めっき皮膜が剥離し、外観が著しく損なわれることから、表面処理鋼板には優れた加

工性が要求されることもある。加工性向上にはめっき皮膜との密着性が必須であり、無機成分により難溶性皮膜とすることが加工性向上に有効である。そこで、建材用途の場合には、めっき鋼板はロールフォーミングにより成形されるため、めっきがロールにピックアップしないこと（すなわち、ロールフォーミング性が良好であること）が求められる。また家電用途の場合には、プレス成形後の外観が金型との摺動により黒化しない特性が必要である。

しかし、このような用途に対しては、特公平1-53353号公報、特公平4-2672号公報あるいは特公平6-146001号公報に例示されるように、有機樹脂と6価クロムの化合物を含有する表面処理皮膜をめっき表面に形成させることにより対応してきたのが現状であり、皮膜にクロムを含有しない所謂クロムフリー化は達成されていない。

このような背景から、バナジウム化合物と有機樹脂との組み合わせ技術も提案されている。

例えば、特開2000-248380号公報では、有機樹脂、チオカルボニル基含有化合物およびバナジウム化合物を含む塗膜を形成する方法が開示されている。この方法は、耐食性向上効果を発揮しているのはチオカルボニル基を含む化合物であり、主成分の5価のバナジウム化合物は耐食性の改善に大きな寄与はしていない。さらに、特開平2001-181860号公報では、特殊変性フェノール樹脂とバナジウム化合物とジルコニウム、チタニウム等の金属化合物を含む表面処理剤による処理がそれぞれ開示されている。この技術は、最も耐食性に効果のあるのは特殊変性フェノール樹脂であって、バナジウム、ジルコニウム等の金属塩の効果は小さく、クロメート処理皮膜に比べ耐食性が十分とは言えない。

このように、いずれの技術も耐食性はある程度発現するものの、クロム酸イオンに比べ酸化力が劣るため、クロメート皮膜と比較して耐食性が十分ではない。また、耐食性を確保するために付着量を多くすると、5価のバナジウム化合物を含有した皮膜の場合、乾燥後に5価のバナジウム化合物に由来した黄色味を帯びた外観になってしまうという問題がある。さらに、湿潤環境にさらされると5価

以外のバナジウム化合物でも皮膜が着色してしまい、皮膜の外観品質と耐食性を両立することはできていなかった。

本発明は以上のような課題を解決するためになされたもので、皮膜中に有害なクロムを含まずに、耐食性および表面外観に優れる表面処理鋼板とその製法を提供することを目的とする。さらに、耐食性および表面外観に加えて加工性にも優れた表面処理鋼板とその製造方法も提供する。

#### 発明の開示

すなわち、本発明は、鋼板； 該鋼板の少なくとも片面に、亜鉛およびアルミニウムからなる群より選ばれる少なくとも1種の金属を含有するめっき層； および、該めっき層の上に、Al、MgおよびZnからなる群より選ばれる少なくとも1種の金属、4価バナジウムの化合物、およびりん酸基を含有する皮膜； を有する表面処理鋼板である。

なお、この表面処理鋼板は、該皮膜がクロムを含有しない皮膜であるものが好ましい。

さらに、これら表面処理鋼板は、該4価バナジウム化合物の片面当りの付着量がバナジウム換算で $1 \sim 200 \text{ mg/m}^2$ であるものが好ましい。

また、上記のいずれの表面処理鋼板も、該りん酸基の片面当りの付着量が、りん換算で $5 \sim 800 \text{ mg/m}^2$ であるものが好ましい。

さらに、上記のいずれの表面処理鋼板も、該皮膜の厚みが $5 \mu\text{m}$ 以下であるものが好ましい。

また、上記のいずれの表面処理鋼板も、該皮膜中にさらに有機樹脂を含有するか、あるいは該皮膜の表面にさらに厚みが $0.01 \sim 5 \mu\text{m}$ の有機樹脂被覆層を有するものが好ましい。なお、どちらの場合も、該有機樹脂の片面当りの付着量が $0.5 \sim 5 \text{ g/m}^2$ である表面処理鋼板が好ましい。

さらに、これらの表面鋼板は、該有機樹脂が、水溶性および水分散性の有機樹脂群から選ばれる少なくとも1種の樹脂であるものが好ましい。

また、上記いずれの表面処理鋼板も、該有機樹脂が、スチレン（a）、（メタ）アクリル酸（b）、炭素数1～6のアルキル鎖を持つ（メタ）アクリル酸エステル（c）と、これらの成分（a）～（c）と共重合可能なオレフィン（d）との共重合樹脂であるものが好ましい。なお、これらの表面処理鋼板は、該共重合樹脂の固形分100質量%に対し、スチレン（a）の固形分が20～60質量%、（メタ）アクリル酸（b）の固形分が0.5～10質量%、炭素数1～6のアルキル鎖を持つ（メタ）アクリル酸エステル（c）の固形分が20～60質量%である有機樹脂であるものが好ましい。

さらに、上記いずれかに記載の表面処理鋼板は、該めっきが、アルミニウムを25～75質量%含有する亜鉛とアルミニウムの合金めっきであることが好ましい。

また、本願では、鋼板の少なくとも片面に設けた亜鉛およびアルミニウムからなる群より選ばれる少なくとも1種の金属を含有するめっき層の上に、Al、MgおよびZnからなる群より選ばれる少なくとも1種の金属、4価バナジウムの化合物およびりん酸基を含有する処理液を付着させた後、到達板温60～250℃で乾燥する表面処理鋼板の製造方法も提供する。

なお、この製造方法では、該処理液にさらに有機樹脂を加える製造方法、および／または、該乾燥工程に引き続き、さらに有機樹脂を含有する処理液を付着させた後、到達板温60～250℃で乾燥する製造方法が好ましい。

さらに、上記いずれの製造方法でも、該有機樹脂が、スチレン（a）、（メタ）アクリル酸（b）、炭素数1～6のアルキル鎖を持つ（メタ）アクリル酸エステル（c）と、これら成分（a）～（c）と共重合可能なオレフィン（d）との共重合体であることが好ましい。

また、上記いずれかに記載の表面処理鋼板の製造方法では、該めっきが、アルミニウムを25～75質量%含有する亜鉛とアルミニウムの合金めっきであることが好ましい。

最後に、本願では、亜鉛系、アルミニウム系、Al-Zn系の中から選択されるいずれか1種のめっき鋼板の表面に、4価の価数を有するバナジウム化合物とリン酸化合物とAl、Mg、Znの中から選ばれる少なくとも1種の金属化合物を含有する表面処理皮膜が形成されていることを特徴とする耐食性および皮膜外観に優れる表面処理鋼板の発明も提供する。

#### 発明を実施するための最良の形態

以下、本発明の詳細とその限定理由を説明する。

本発明で基材として用いられる鋼板は、特に制限されない。その用途から、薄鋼板あるいは薄鋼帯などを好ましいものとして例示できる。これらの鋼板は、通常、厚みが約0.1～約3mmのものが好適に利用される。

本発明を構成するめっき層は、亜鉛およびアルミニウムからなる群より選ばれる少なくとも1種の金属を含有するめっき層である。すなわち、亜鉛含有めっき、アルミニウム含有めっき、あるいは亜鉛とアルミニウムの両者を含有するめっきである。

亜鉛含有めっきとは、亜鉛を含有するめっきである。例えば、Znめっき、Zn-Alめっき、Zn-Niめっき、Zn-Coめっき、Zn-Feめっき、Zn-Mgめっき、などの他、シリカ、アルミナ、有機樹脂などをめっき層中に分散させた亜鉛系分散めっきや、これらを積層した多層めっきなどで形成する場合が挙げられる。

アルミニウム含有めっきとは、アルミニウムを含有するめっきである。例えば、Alめっき、Al-Znめっき、Al-Mnめっき、Al-Mgめっき、およびAl-Siめっきなどが挙げられる。より具体的には、ガルバリウム（55%Al-Zn合金めっき）が挙げられる。

亜鉛-アルミニウム含有めっきとは、亜鉛とアルミニウムを必須成分として含有するめっきである。Zn-Alめっきの他に、Zn-Al-Mgめっきなどが挙げられる。より具体的には、5%Al-Zn合金めっき、6%Al-3%Mg

—Zn合金めっき、あるいは11%A1—3%Mg—Zn合金めっき、を例示することができる。

したがって、これら3分類のめっきは、上述の例のように、A1あるいはZn金属の各々との組み合わせ、あるいは両者との組み合わせによっては重複する場合もある。

上述のめっき類のなかでも、アルミニウムを25～75質量%含有するA1—Zn合金めっきであると、耐食性と表面外観が極めて優れるので好ましい。A1含有量が25質量%以上のA1—Zn合金めっきであると、リン酸の添加により耐食性が向上するからである。また、A1含有量が75質量%以下の場合、皮膜の密着性が向上し、剥離が生じ難くなるからである。このようなものとして、55%A1—Zn合金めっきが、最も代表的なものとして知られている。なお、55%A1—Zn合金めっきとは、通常、A1が50～60質量%程度含まれる合金めっきを指す。本願では、以下の説明において、「高A1—Zn合金めっき」という場合、上記A1含有量のA1—Zn合金めっきを指すものとする。また、この種のめっき皮膜中には、SiがA1量の0.5質量%以上含まれており、通常、Siが1～3質量%程度含まれている。

なお、本発明の全てのめっき層は、従来の各種めっき法により得ることができ、特段の制限もない。すなわち、溶融めっき法のみならず、必要により合金化溶融めっき法（溶融めっきをした後に合金化处理する）、電気めっき法、気相法あるいはこれらの組み合わせ等によって形成することができる。さらには、同種または異種のめっきを二層以上めっきした複層めっきとすることもできる。

本発明者らは、着色を起こさずに優れた表面外観を有し、かつ耐食性に優れた無機化合物の検討を行った。その結果、これまでに亜鉛やアルミニウムの防錆剤として知られている5価のパナジウム化合物ではなく、4価のパナジウム化合物を用いることにより、従来の課題であった着色による皮膜外観の問題を解消できることを見出した。さらにりん酸やりん酸化合物と併用することで格段に優れた耐食性を有することを見出した。また、A1、MgあるいはZnを皮膜中に添加

することにより、湿潤環境等にさらした場合に発生しやすい皮膜外観の着色を低減する効果があることも見出した。

本発明では、前記のめっき鋼板の表面に、Al、MgおよびZnの中から選ばれる少なくとも1種の金属、4価の価数を有するバナジウムの化合物、およびりん酸基を含有する表面処理皮膜を形成する。

まず、4価バナジウムの化合物について説明する。4価バナジウムの化合物としては、バナジウムの酸化物、水酸化物、硫化物、硫酸塩、炭酸塩、ハロゲン化物、窒化物、フッ化物、炭化物、シアン化物、チオシアン化物などが挙げられる。バナジウムの供給源は特別に制約はなく、これらのうち1種または2種以上を混合して用いることができる。特に、4価バナジウム化合物の中でも、最も優れた耐食性を発現する硫酸塩を用いることが望ましい。

表面処理皮膜中のバナジウム化合物の片面当りの付着量としては、バナジウム換算で1～200mg/m<sup>2</sup>とするのが好ましい。200mg/m<sup>2</sup>以下であれば、塗料密着性に優れ、経済的にも有利である。さらに好ましくは、3～175mg/m<sup>2</sup>であり、より好ましくは、5～100mg/m<sup>2</sup>である。

次に、りん酸基について説明する。通常、酸基とは、酸の分子から金属と置換し得る水素原子を1個、またはそれ以上を除いた残りの部分をいう。本発明で言うりん酸基とは、りん酸アナログから金属と置換し得る水素原子を1個、またはそれ以上を除いた残りの部分をいう。このようなりん酸アナログは、りんを含有する酸類を指す。例えば、五酸化りんが種々の程度に水化して生ずる一連の酸が含まれ、オルトリン酸、メタリン酸、ピロリン酸、トリポリリン酸、ポリリン酸などの縮合りん酸、さらには亜りん酸、次亜りん酸などの亜りん酸類が挙げられる。本発明で用いられる該りん酸基は水溶性である。りん酸基を発生する水溶性りん酸化合物としては、例えば、前述したりん酸アナログおよびそれらの各種塩が挙げられる。また、これらのうち1種または2種以上を混合して用いることもできる。各種塩とは、オルトリン酸を例にすれば、第一りん酸塩、第二りん酸塩、第三りん酸塩などが相当する。皮膜中の該りん酸基の片面当りの付着量と



しては、リン換算で $5 \sim 800 \text{ mg/m}^2$ とするのが好ましい。付着量が $5 \text{ mg/m}^2$ 以上であれば、十分な耐食性が発現する。一方、過剰に添加しても経済上不利になるので $800 \text{ mg/m}^2$ を上限の目安とした。但し、該りん酸基量は樹脂の物性によっても大きく影響されるため、これらの観点から添加量を選択することができる。

さらに好ましくは、 $10 \sim 700 \text{ mg/m}^2$ であり、より好ましくは $20 \sim 600 \text{ mg/m}^2$ である。

次に、Al、MgおよびZnの中から選ばれる少なくとも1種の金属について説明する。

本発明者らは、着色を起こすことなく優れた皮膜外観が得られ、且つ優れた耐食性が得られる表面処理用の無機化合物を見い出すべく検討を行った。その結果、上述のめっき鋼板の表面に、4価バナジウムの化合物とリン酸基からなる皮膜を形成することにより、特に優れた耐食性が得られることを見出した。この皮膜は、4価バナジウムの化合物とリン酸を配合した表面処理液を塗布した後、乾燥することによって形成することが可能である。しかし、4価バナジウムの化合物とリン酸からなる皮膜は耐溶解性が不十分であった。例えば、濡れた状態でスタックされていると、皮膜の一部が溶解して外観ムラが生じたり、濡れることにより皮膜の密着性が低下したりして皮膜が剥離しやすくなるという問題があることが判った。

そこで、この問題を解決するために種々検討を行った結果、Zn、AlおよびMgの中から選ばれる少なくとも1種の金属成分を皮膜中に添加することにより、皮膜の耐溶解性が著しく向上することを見出した。この金属成分の添加形態に特別な制限はないが、通常、金属化合物の一部として皮膜中に添加される。したがって、金属成分は、上記リン酸系化合物の一部として含有される金属であってもよいし、その他の金属化合物の一部として含有される金属であってもよい。4価バナジウムの化合物と、Zn、AlおよびMgの中から選ばれる少なくとも1種の金属との組み合わせが特に優れた耐食性と表面外観に大きく寄与する。

すなわち、本発明で言うA l、M gおよびZ nからなる群より選ばれる少なくとも1種の金属とは、該金属のイオン、単体および／または化合物も包含する。また、該金属の化合物は特に制限はない。また、本発明の皮膜では、これ以外の金属あるいは金属化合物が共存することを排除するものではない。しかし、本発明の公害防止上の趣旨からして、クロムやクロム化合物が除外されることは当然である。これによりクロムフリーの皮膜が得られるからである。

該金属の供給源としては、A l、M gあるいはZ nの酸化物、水酸化物、硫化物、硫酸塩、炭酸塩、ハロゲン化物、窒化物、フッ化物、炭化物、シアン化物、チオシアン化物などが好ましい例として挙げられる。なかでも、フッ化物および硝酸塩、硫酸塩が好ましい。該金属は、上記可溶性のりん酸アナログの塩（例えば、第一りん酸アルミニウム、第一りん酸マグネシウム、第一りん酸亜鉛）としても添加可能である。該金属の添加量は元素換算の質量比で $\{(A l + M g + Z n) / P\} = 0.3 \sim 1.2$ とすることが好ましい。0.3以上であれば耐水性が十分になるので、耐食性も上がり、湿潤環境下で皮膜の着色が発生しない。1.2以下であると、金属イオンリッチとなって沈殿するので、処理液が安定化する所以好ましい。

A l、M gおよびZ nの中から選ばれる少なくとも1種の金属、4価のパナジウム化合物、およびりん酸基を含有したクロムフリーの皮膜をめっき鋼板の表面に形成することにより、耐食性を高められる理由は必ずしも明らかではないが、以下の機構によるものであると推定する。

パナジウム化合物の中で一般的な5価のパナジウム化合物は、その酸化作用のためにパナジウム化合物自身は還元され、酸化物や水酸化物などとしてめっき層表面の皮膜に含有される。還元されたパナジウムは、皮膜形成時における局所的なp Hの上昇度の違い（パナジウム化合物還元時の水素イオン消費による局所的なp H上昇度の違い）によって、2、3および4価の化合物として混在すると考えられる。すなわち、p Hによって安定に存在する還元物の形態が異なり、2、3および4価のパナジウム化合物が形成される。しかしながら、形成された2、

3および4価のバナジウム化合物が混在する皮膜の中には、腐食を抑制する十分なバリア効果を発揮できないものも存在し、その部分が腐食の起点となってしまうと考えている。

一方、本発明で用いる4価のバナジウム化合物は5価のバナジウム化合物と異なり、酸化作用が弱いため、2、3価のバナジウム化合物は形成され難く、ほとんどが4価のバナジウム化合物のままで皮膜に含有される。この4価のバナジウム化合物が耐食性を発現していると考えている。4価バナジウムの化合物が十分なバリア効果をもつ理由は、4価のバナジル(IV)イオン： $\text{VO}_2^+$ や、その錯イオン（例えば、 $[\text{VO}(\text{SO}_4)_2]^{2-}$ ）が、他に比べ、めっき表面に緻密な皮膜を形成するためであると推測している。事実、発明者らが行った実験では、用いた4価バナジウムの化合物は、そのほとんどが形成された皮膜中でも4価のままであった。したがって、本発明では、皮膜中のバナジウムは、70質量%以上が4価であれば好い。好ましくは80質量%以上であり、さらに好ましくは95質量%以上である。これらは、X線光電子分光法によりバナジウムの2pピークを価数毎にピーク分離し、各々の面積比から求めることができる。

また、本発明では、りん酸化合物を4価のバナジウム化合物と複合添加することによって、飛躍的に耐食性を向上させることができる。その理由は、めっき鋼板の表面状態によらず耐食性が向上することから、処理液とめっき金属との界面反応に起因すると思われる。つまり、りん酸化合物を表面処理皮膜中に配合することによりめっき表面のエッチング反応が増加しているものと推定される。このエッチング反応によって活性化されためっき層の表面に、バナジウムおよびリンを含有した界面反応層が形成され、めっき金属と強固に密着した緻密な皮膜を形成する。

さらに、Al、MgおよびZnからなる群より選ばれる少なくとも1種の金属を皮膜中に添加することによって、湿潤環境下で溶出しやすい防錆成分を難溶化することが出来る。その溶出部を皮膜として覆うため、優れた耐食性を長時間維持できるとともに、防錆成分の溶出による皮膜の着色が低減する。

本発明の表面処理皮膜中には、上記成分以外の添加成分として、例えば、C a、C a系化合物、S i O<sub>2</sub>、その他のケイ酸系化合物、T a、N b、T a系化合物、N b系化合物の1種又は2種以上を添加することができる。これらの成分は、耐食性のさらなる向上を目的として添加される。この添加物としては、例えば、リン酸系化合物（リン酸亜鉛、ポリリン酸亜鉛、トリポリリン酸アルミニウム等）を水中に分散させた状態で、珪酸N a、炭酸C aを適宜添加することにより得られる沈殿物を水洗し、可溶成分を除去した残渣を用いることができる。また、S i O<sub>2</sub>はコロイダルシリカ（湿式シリカ）又は乾式シリカを用いることが出来る。T aやN bはフッ化物等として添加することができる。なお、これらの化合物の種類や添加方法については特別な制限はない。

また、耐食性を向上させるための防錆添加剤として、本発明の表面処理皮膜中にさらに酸化物微粒子（例えば、酸化ケイ素、酸化アルミニウム、酸化ジルコニウム、酸化チタン、酸化セリウム、酸化アンチモン等）、りん酸塩（例えば、りん酸亜鉛、りん酸二水素アルミニウム、亜りん酸亜鉛等）、モリブデン酸塩、リンモリブデン酸塩（リンモリブデン酸アルミニウム等）、バナジン酸塩、有機りん酸およびその塩（例えば、フィチン酸、フィチン酸塩、ホスホン酸、ホスホン酸塩及びこれらの金属塩、アルカリ金属塩）、有機インヒビター（例えば、ヒドラジン誘導体、チオール化合物、ジチオカルバミン酸塩等）、有機化合物（ポリエチレングリコール）等から選ばれる1つ以上の化合物を添加してもよい。

その他の添加剤として、有機着色顔料（例えば、縮合多環系有機顔料、フタロシアニン系有機顔料等）、着色染料（例えば、有機溶剤アゾ系染料、水溶性アゾ系金属染料等）、カップリング剤（例えば、シランカップリング剤、チタンカップリング剤など）、無機顔料（酸化チタン）、キレート剤（チオール等）、メラミン・シアヌル酸付加物等を該表面処理皮膜中に添加することもできる。

本発明の皮膜は、鋼板の少なくとも片面に設けた亜鉛およびアルミニウムからなる群より選ばれる少なくとも1種の金属を含有するめっき層の上に、A l、M g

およびZnからなる群より選ばれる少なくとも1種の金属、4価バナジウムの化合物およびりん酸基を含有し、Crを含有しない処理液を付着させた後、到達板温60～250℃で乾燥する方法により得られる。

該めっき鋼板の表面に該表面処理皮膜を形成する方法としては、通常行われている方法を用いることができる。処理液の付着方法としては、例えば、塗布法、浸漬法、スプレー法等により本発明範囲内の表面処理組成物を処理した後、加熱乾燥を行う。塗布処理方法としては、スプレーとロール絞りの組み合わせ、ロールコーター（3ロール方式、2ロール方式など）、スクイズコーターなどいずれの方法でもよい。また、スクイズコーターなどによる塗布処理、あるいは浸漬処理、スプレー処理の後に、エアナイフ法やロール絞り法により塗布量の調整、外観の均一化、膜厚の均一化を行うことも可能である。加熱乾燥手段としては、例えば、ドライヤー、熱風炉、高周波誘導加熱炉、電気炉、赤外線炉などを用いることができる。

乾燥処理は、到達鋼板温で60～250℃である。乾燥温度が60℃以上であれば、皮膜形成が十分となり耐食性等に優れる皮膜となる。一方、250℃を超えても耐食性の効果は飽和するし、有機樹脂の耐熱性からも250℃を上限とした。好ましくは80～180℃以下である。

本発明における表面処理皮膜の厚みは、上記の加熱乾燥後で5μm以下であることが望ましい。5μm以下であれば、低温乾燥時でも十分な皮膜形成ができるので、耐食性が向上する。好ましくは3μm以下であり、さらに好ましくは2μm以下である。

上記のようにして形成された表面処理皮膜によって、耐食性および表面外観に優れる表面処理鋼板を得ることができる。しかし、本発明では、該表面処理皮膜中にさらに有機樹脂を配合する、あるいは該表面処理皮膜上にさらに有機樹脂被覆層を設けることができる。この有機樹脂により、一段と耐食性を向上させると同時に優れた表面外観と加工性をも兼備する皮膜とすることができる。

該有機樹脂をさらに含有する皮膜は、上述の製造方法において、該処理液にさらに有機樹脂を加えることにより得られる。逆に、有機樹脂の分散液あるいは溶液に該処理液の成分を添加してもよいことは当然である。ただし、本発明の該処理液は水溶液の方が好ましいので、用いられる有機樹脂は水溶性あるいは水分散性のものが好ましい。いずれの場合でも、該有機樹脂の片面当りの付着量は0.5～5 g/m<sup>2</sup>であるのが好ましい。有機樹脂の付着量が0.5 g/m<sup>2</sup>以上であれば、加工性が向上し、加工によるめっきのかじりが防止できる。一方、有機樹脂の付着量を5 g/m<sup>2</sup>以下に抑制すると、ロールフォーミング時にロールに皮膜が付着することが無いので好ましい。また、以上の観点から有機樹脂の付着量のより好ましい範囲は1.0～4.5 g/m<sup>2</sup>、さらに望ましくは1.5～4 g/m<sup>2</sup>である。

また、該表面処理皮膜上に該有機樹脂被覆層を設けるには、上述の製造方法により該表面処理皮膜を形成した後に、さらに有機樹脂を含有する処理液を付着させ後、到達板温60～250℃で乾燥することにより得られる。この場合、該表面処理皮膜の形成時には水性の処理液が使われる方が好ましいので、その後が付着される有機樹脂の含有液は撥水上の理由から有機溶剤が使われた方が好ましい。この該表面処理皮膜上に該有機樹脂被覆層を設ける方法の場合にも、該有機樹脂の片面当りの付着量は0.5～5 g/m<sup>2</sup>であるのが好ましい。なお、該有機樹脂被覆層の厚みは0.01～5 μmであるのが好ましい。

この2つの製造方法のうち、耐食性の観点からは該表面処理皮膜上に該有機樹脂被覆層を設ける方法が優れる傾向を示す。一方、設備的負荷の観点では該表面処理皮膜中にさらに有機樹脂を配合する方法が有利である。但し、いずれにおいても必要レベルの品質が得られる。

また、いずれの方法においても、樹脂の乾燥温度の低温化を狙いとして、樹脂粒子のコア部分とシェル部分とで異なる樹脂種類、または異なるガラス転移温度の樹脂からなるコア・シェル型水分散性樹脂を用いることも可能である。また、自己架橋性を有する水分散性樹脂を用い、例えば、樹脂粒子にアルコキシシラン

基を付与することによって、樹脂の加熱乾燥時にアルコキシシランの加水分解によるシラノール基の生成と樹脂粒子間のシラノール基の脱水縮合反応を利用した粒子間架橋を利用することも可能である。また、有機樹脂を、シランカップリング剤を介してシリカと複合化させた有機複合シリケートも好適である。

このように用いられる有機樹脂としては特に制限はなく、エポキシ樹脂、ウレタン樹脂、アクリル樹脂、アクリルシリコン樹脂、アクリル-エチレン共重合体、アクリル-スチレン共重合体、アルキド樹脂、ポリエステル樹脂、エチレン樹脂、フッ素樹脂類などを用いることができる。これらは、単独でも2種以上を組み合わせ用いることも出来る。特に耐食性の観点からは、OH基および／またはCOOH基を有するか、これらを有するように変性した有機樹脂を用いることが好ましい。

前記OH基および／またはCOOH基を有する有機樹脂としては、例えば、エポキシ樹脂、ポリヒドロキシポリエーテル樹脂、アクリル樹脂類、エチレン-アクリル酸共重合樹脂、アルキド樹脂、フェノール樹脂、ポリウレタン樹脂およびポリアミド樹脂などを挙げることができる。また、ポリブタジエン樹脂、ポリアミン樹脂、ポリフェニレン樹脂類及びこれらの樹脂2種以上の混合物もしくは付加重合物にOH基および／またはCOOH基を導入したものも用いることが出来る。これらの樹脂は、1種を単独で又は2種以上を混合して用いることができる。

前記ポリヒドロキシポリエーテル樹脂は、単核型若しくは2核型の2価フェノールまたは単核型と2核型との混合2価フェノールを、アルカリ触媒の存在下にほぼ等モル量のエピハロヒドリンと重縮合させて得られる重合体である。単核型2価フェノールの代表例としてはレゾルシン、ヒドロキノン、カテコールが挙げられ、2核型フェノールの代表例としてはビスフェノールAが挙げられる。これらは1種または2種以上を混合して用いることができる。

前記エポキシ樹脂としては、ビスフェノールA、ビスフェノールF、ノボラック等をグリシジルエーテル化したエポキシ樹脂、ビスフェノールAにプロピレンオキサイド、エチレンオキサイドまたはポリアルキレングリコールを付加し、グ

リシジルエーテル化したエポキシ樹脂、さらには脂肪族エポキシ樹脂、脂環族エポキシ樹脂、ポリエーテル系エポキシ樹脂等を用いることができる。これらエポキシ樹脂は、特に低温での硬化を必要とする場合には、数平均分子量1500以上のものが望ましい。なお、上記エポキシ樹脂は単独または異なる種類のものを混合して使用することもできる。また、変性エポキシ樹脂とすることも可能であり、上記エポキシ樹脂中のエポキシ基またはヒドロキシル基に各種変性剤を反応させた樹脂が挙げられる。例えば乾性油脂肪酸中のカルボキシル基を反応させたエポキシエステル樹脂、アクリル酸、メタクリル酸等で変性したエポシアクリレート樹脂、イソシアネート化合物を反応させたウレタン変性エポキシ樹脂、エポキシ樹脂にイソシアネート化合物を反応させたウレタン変性エポキシ樹脂にアルカノールアミンを付加したアミン付加ウレタン変性エポキシ樹脂等を挙げることができる。

前記ウレタン樹脂としては、例えば、油変性ポリウレタン樹脂、アルキド系ポリウレタン樹脂、ポリエステル系ポリウレタン樹脂、ポリエーテル系ウレタン樹脂、ポリカーボネート系ポリウレタン樹脂等を挙げることができる。

前記アクリル樹脂としては、例えば、ポリアクリル酸及びその共重合体、ポリアクリル酸エステル及びその共重合体、ポリメタクリル酸及びその共重合体、ポリメタクリル酸エステル及びその共重合体、ウレタン-アクリル酸共重合体（またはウレタン変性アクリル樹脂）、スチレン-アクリル酸共重合体等が挙げられる。さらにこれらの樹脂を他のアルキド樹脂、エポキシ樹脂、フェノール樹脂等によって変性させた樹脂を用いてもよい。

前記アクリルシリコン樹脂としては、例えば、主剤としてアクリル系共重合体の側鎖又は末端に加水分解性アルコキシシリル基を含み、これに硬化剤を添加したもの等が挙げられる。これらのアクリルシリコン樹脂を用いた場合、優れた耐候性が期待できる。

前記アルキド樹脂としては、例えば、油変性アルキド樹脂、ロジン変性アルキド樹脂、フェノール変性アルキド樹脂、スチレン化アルキド樹脂、シリコン変性



アルキド樹脂、アクリル変性アルキド樹脂、オイルフリーアルキド樹脂、高分子量オイルフリーアルキド樹脂等を挙げることができる。

前記エチレン樹脂としては、例えば、エチレンーアクリル酸共重合体、エチレンーメタクリル酸共重合体、カルボキシル変性ポリオレフィン樹脂などのエチレン系共重合体、エチレンー不飽和カルボン酸共重合体、エチレン系アイオノマー等が挙げられる。さらに、これらの樹脂を他のアルキド樹脂、エポキシ樹脂、フェノール樹脂等によって変性させた樹脂を用いてもよい。

前記フッ素樹脂としては、フルオロオレフィン系共重合体があり、これには例えば、モノマーとしてアルキルビニルエーテル、シクロアルキルビニルエーテル、カルボン酸変性ビニルエステル、ヒドロキシアルキルアリルエーテル、テトラフルオロプロピルビニルエーテル等と、フッ素モノマー（フルオロオレフィン）とを共重合させた共重合体がある。これらフッ素樹脂を用いた場合には、優れた耐候性と優れた疎水性が期待できる。

上記の有機樹脂は1種または2種類以上を混合して用いることができる。

さらに、耐食性や加工性の向上を狙いとして、特に熱硬化性樹脂を用いることが望ましい。この場合、尿素樹脂（ブチル化尿素樹脂等）、メラミン樹脂（ブチル化メラミン樹脂）、ブチル化尿素・メラミン樹脂、ベンゾグアナミン樹脂等のアミノ樹脂、ブロックイソシアネート、オキサゾリン化合物、フェノール樹脂等を配合することができる。

上記に、本発明の皮膜中あるいは皮膜上に存在させる各種有機樹脂を例示したが、なかでも以下の有機樹脂は、耐食性、外観品質、および加工性を兼ね備え、その全てに秀でた性能を発揮するので特に好ましい。

このような有機樹脂は、スチレン（a）と、（メタ）アクリル酸（b）（アクリル酸又は／及びメタクリル酸を意味する。以下同様）と、炭素数1～6のアルキル鎖を持つ（メタ）アクリル酸エステル（c）（アクリル酸エステル又は／及びメタクリル酸エステルを意味する。以下同様）と、これら成分（a）～（c）

と共重合可能なオレフィン（d）との共重合樹脂である。この樹脂は、水溶性樹脂としても水分散性樹脂としても用いることが出来る。

この共重合樹脂は、共重合樹脂の固形分100質量%に対し、スチレン（a）の固形分が20～60質量%、（メタ）アクリル酸（b）の固形分が0.5～10質量%、炭素数1～6のアルキル鎖を持つ（メタ）アクリル酸エステル（c）の固形分が20～60質量%であることが好ましい。なお、本発明で言う、「固形分」とは、有機樹脂が該皮膜中であれば皮膜上であれば、到達板温60～250℃で乾燥した後の製品固形分で定義される。通常、このような乾燥は30分程度を要する。このような固形分の量は、赤外分光分析法やガスクロマトグラフ質量分析などの方法で測定することができる。

この共重合樹脂は、アクリルスチレン樹脂中でスチレン（a）が占める割合が20質量%以上であれば耐食性が向上し、一方、60質量%以下である方が、加工性が向上する。したがって、共重合樹脂の固形分100質量%に対するスチレン（a）の固形分が20～60質量%のアクリルスチレン系樹脂を用いることにより、安価で耐食性と加工性に特に優れた表面処理鋼板とすることが可能となる。

前記（メタ）アクリル酸（b）は、エマルジョンの分散安定性及び金属表面との密着性を高める効果がある。共重合樹脂の固形分100質量%に対する（メタ）アクリル酸の固形分割合は0.5～10質量%、好ましくは0.5～7質量%、より好ましくは1～4質量%とする。（メタ）アクリル酸（b）の固形分割合が0.5質量%以上であれば、エマルジョンの安定性および金属表面との密着性が向上するので好ましく、一方、10質量%以下であると皮膜の親水性が低下するので耐水性が向上するので好ましい。

前記炭素数1～6のアルキル鎖を持つ（メタ）アクリル酸エステル（c）としては、メチルメタクリレート及びその異性体、（メタ）アクリル酸-n-プロピル及びその異性体、（メタ）アクリル酸-n-ブチル及びその異性体、（メタ）アクリル酸-n-ペンチル及びその異性体、（メタ）アクリル酸-n-ヘキシル

及びその異性体などが挙げられる。これらの1種又は2種以上を用いることができる。(メタ)アクリル酸エステルは皮膜の加工性向上に寄与する。(メタ)アクリル酸エステルのアルキル鎖が6以下の有機樹脂により得られる皮膜は、加工性が高く、加工時の金型との摺動によっても皮膜が剥離し難い。したがって、

(メタ)アクリル酸エステルはアルキル鎖の炭素数が6以下、好ましくは3~5のものを用いる。共重合樹脂の固形分100質量%に対する、炭素数1~6のアルキル鎖を持つ(メタ)アクリル酸エステル(c)の固形分は20~60質量%、好ましくは20~55質量%、より好ましくは25~55質量%とする。炭素数1~6のアルキル鎖を持つ(メタ)アクリル酸エステル(c)の固形分割合が20質量%以上であれば、皮膜の加工性向上効果が高く、一方、60質量%以下の方が、皮膜の耐食性向上に効果のあるスチレンの絶対量が多くなるので好ましい。なお、メタクリル酸エステルとアクリル酸エステルの比率については特に制限はなく、共重合樹脂に含まれる(メタ)アクリル酸エステルがすべてメタクリル酸エステル若しくはアクリル酸エステルでも構わない。

前記成分(a)~(c)と共重合可能なビニルモノマー(d)の種類は特に限定されないが、例えば、(メタ)アクリル酸-2-ヒドロキシエチル、(メタ)アクリル酸ヒドロキシプロピル、アクリルアミド、N-メチロールアクリルアミド、ジアセトンアクリルアミド、グリシジルメタクリレート、ビニルトルエン、酢酸ビニル、アクリロニトリル、(メタ)アクリル酸メチル、(メタ)アクリル酸エチル、炭素数7以上のアルキル鎖を持つ(メタ)アクリル酸エステルなどが挙げられる。これらの1種又は2種以上を用いることができる。なお、共重合樹脂の固形分100質量%に対するビニルモノマー(d)の固形分は特に限定しないが、40質量%以下とし、共重合樹脂のガラス転移温度を10~70℃、好ましくは15~60℃の範囲に調整できる割合で配合することが好ましい。

また、この高性能の共重合樹脂は、めっき皮膜中のAl含有量が25~75質量%のAl-Zn合金めっき鋼板と組み合わせて用いるとその効果が有効に発揮される。この高Al含有量の範囲において、特に優れた耐食性(耐赤錆性)が得

られるためである。めっき皮膜中にAlを多く含むことに由来する問題として、Alに腐食が生じると黒錆が発生し、赤錆に対しては防錆性を保つものの外観品質が著しく損なわれるという難点がある。また、高Al含有量のめっき鋼板を無塗装で用いる場合、めっきのままの外観であることが好まれるためにスキンプスによる表面の著しい平滑化が行われず、このためめっき表面は微細な凹凸が形成されたままの状態になっている。この状態で例えばロールフォーミング加工を受けると、ロールとの接触によってめっき表面にかじりが生じ、ロール損傷の原因となるほか、成形後の外観が劣るという品質面での問題がある。したがって、高Al-Zn合金めっき鋼板において特に顕著な特性改善効果が得られる。

また、本発明で用いられる上記のいずれの有機樹脂は、皮膜の加工性を向上させる目的で、必要に応じて固形潤滑剤を配合することができる。このような固形潤滑剤としては、特に限定はされないが、例えば、ポリオール化合物と脂肪酸とのエステル化物である脂肪酸エステルワックス、シリコン系ワックス、フッ素系ワックス、ポリエチレンなどのポリオレフィンワックス、ラノリン系ワックス、モンタンワックス、マイクロクリスタリンワックス及びカルナウバろうなどを挙げることができる。また該固形潤滑剤は、1種又は2種以上を混合して使用することも可能である。該固形潤滑剤の配合量は、樹脂100質量部（固形分）に対して1～50質量部（固形分）、好ましくは3～30質量部（固形分）とする。固形潤滑剤の配合量が1質量部以上であれば潤滑効果が得られる。一方、配合量が50質量部以下の方が、塗装性が向上するので好ましい。また、前述した硬化剤あるいは防錆添加剤等を含有した皮膜とすることが耐食性向上の観点から望ましい。

## 実施例

### ・単層処理法

表2～表5に示す各成分を添加した処理液を、表1に示すめっき鋼板の表面に塗布した後、最高到達板温150℃となるように加熱乾燥させることにより表面

処理鋼板を製造した（表 6 に示す「単層処理」に相当）。なお、発明例 1 と発明例 2 の製造条件のうち、最高到達板温のみを 40℃あるいは 350℃となる条件に変えて加熱乾燥を行ったが、得られた表面処理鋼板は、耐白錆性および耐黒変性に劣り、特に耐白錆性は劣悪になってしまった（評価結果は示さず）。

・二層処理法

また、発明例 33 と 48 については、表 2 ～表 4 に示す各成分を添加した処理液を表 1 に示すめっき鋼板の表面に塗布し、最高到達板温 150℃となるように加熱乾燥させた後、その上に表 5 に示す有機樹脂を添加した処理液を塗布し、再度、最高到達板温 150℃となるように加熱乾燥させることにより表面処理鋼板を製造した（表 6 に示す「二層処理」に相当）。

このようにして得られた各表面処理材について、耐白錆性、耐黒変性、耐水試験後の着色外観ムラ、加工性（耐かじり性）を評価した。結果を、各表面処理材の製造条件とともに表 7-1 から表 7-4 に示す。

なお、上記各性能評価は、以下のような試験により行った。

（1）耐白錆性

各サンプルについて、塩水噴霧試験（JIS-Z-2371）を施し、120 時間後及び 240 時間後の白錆面積率で評価した。

判定方法は、以下の通りである。

- ◎ ： 白錆面積率 5 %未満
- ： 白錆面積率 5 %以上、10 %未満
- ー ： 白錆面積率 10 %以上、25 %未満
- △ ： 白錆面積率 25 %以上、50 %未満
- × ： 白錆面積率 50 %以上

表 7-1 から表 7-4 より、本発明例では湿潤試験後皮膜外観、耐白錆性（耐食性）、いずれも優れており、特に付着量を好適範囲に限定した本発明例ではさらに耐白錆性（耐食性）が向上していることがわかる。一方、比較例では湿潤試

験後皮膜外観、耐白錆性（耐食性）のいずれか一つ以上が本発明例に比べ劣っている。

## （２）耐黒変性

表面処理材の各サンプルについて、同一条件のサンプル処理面を合せてスタック状態とし、５０℃で相対湿度が９８％である環境下で１４日間及び２８日間放置した後の外観を目視評価した。その評価基準は以下のとおりである。

◎：黒変部なし

○：斜めから見て確認できる程度のうすい黒変部有り（表面積の１０％未満）

△：斜めから見て確認できる程度のうすい黒変部有り（表面積の１０％以上）

或いは明らかな黒変部有り（表面積の１０％未満）

×：明らかな黒変部有り（表面積の１０％以上）

## （３）耐水試験後着色外観ムラ

表面処理材の各サンプルについて、同一条件のサンプル処理面を合せてスタック状態とし、５０℃で相対湿度が９８％である環境下で５日間放置した後の外観を目視評価した。その評価基準は以下のとおりである。

○：ムラが全く無い均一な外観

△：ムラが若干目立つ外観

×：ムラが目立つ外観

## （４）耐水試験後皮膜密着性

表面処理材の各サンプルについて、同一条件のサンプル処理面を合せてスタック状態とし、５０℃相対湿度が９８％である環境下で５日間放置した後、碁盤目試験、テープ剥離を行い、皮膜の剥離の有無により評価した。その評価基準は以下のとおりである。

○：皮膜の剥離なし

×：皮膜の剥離有り

## （５）加工性（耐かじり性）

各表面処理材のサンプルについて、先端の曲率半径が5 mmのビードを10 N/m<sup>2</sup>で表面に押付けた状態でサンプルを一定速度で引き抜く試験を7回繰り返して実施し、表面の黒化又は皮膜の剥離の程度を評価した。

その評価基準は以下のとおりである。

- ◎ : 黒化部10%未満, 剥離無
- : 黒化部10%以上25%未満, 剥離10%未満
- △ : 黒化部25%以上, 剥離10%未満
- △- : 剥離10%以上25%未満
- × : 剥離25%以上

表1 めっき鋼板

No.	種類	めっき量 (両面付着量)
1	55%Al-Zn合金めっき鋼板	150g/m <sup>2</sup>
2	5%Al-Zn合金めっき鋼板	220g/m <sup>2</sup>
3	溶融亜鉛めっき鋼板	270g/m <sup>2</sup>
4	溶融亜鉛めっき鋼板	120g/m <sup>2</sup>

表2 バナジウム化合物

No.	バナジウム価数	種類
1	4価	VO <sub>2</sub>
2	4価	VO(C <sub>5</sub> H <sub>7</sub> O <sub>2</sub> ) <sub>2</sub>
3	4価	VOCl <sub>4</sub>
4	4価	V <sub>2</sub> O <sub>4</sub>
5	5価	NH <sub>4</sub> VO <sub>3</sub>
6	5価	VOCl <sub>3</sub>
7	5価	V <sub>2</sub> O <sub>5</sub>
8	3価	VOCl <sub>3</sub>
9	3価	V <sub>2</sub> O <sub>3</sub>
10	2価	VO

表3 リン酸化合物

No.	種類
1	H <sub>3</sub> PO <sub>4</sub>
2	(NH <sub>4</sub> ) <sub>2</sub> H <sub>2</sub> PO <sub>4</sub>
3	Mg(H <sub>2</sub> PO <sub>4</sub> ) <sub>2</sub>
4	Al(H <sub>2</sub> PO <sub>4</sub> ) <sub>3</sub>
5	Zn(H <sub>2</sub> PO <sub>4</sub> ) <sub>2</sub>
6	Mn(H <sub>2</sub> PO <sub>4</sub> ) <sub>2</sub>
7	Ni(H <sub>2</sub> PO <sub>4</sub> ) <sub>2</sub>
8	Co(H <sub>2</sub> PO <sub>4</sub> ) <sub>2</sub>

表4 金属化合物

符号	種類
A	硝酸亜鉛
B	硝酸アルミニウム
C	硝酸マグネシウム
D	硫酸マグネシウム



表5 有機樹脂

No.	種類	アクリルスチレン樹脂の構成モノマー (質量%) *1*2		
		モノマー(a)	モノマー(b)	モノマー(c)
1	アクリル樹脂			
2-1	アクリルスチレン樹脂	St (60)	AA (1)	HMA (35)
2-2		St (55)	MA (2)	BMA (30)
2-3		St (45)	MA (4)	BMA (30) + iso-PA (19)
2-4		St (35)	MA (5)	BMA (20)
2-5		St (38)	AA (5)	BA (32)
2-6		St (38)	AA (5)	MMA (25)
2-7		St (15)	AA (5)	HMA (60)
2-8		St (80)	AA (2)	BMA (15)
2-9		St (50)	-	HMA (48)
2-10		St (60)	MA (5)	-
2-11		St (30)	MA (5)	HMA (65)
3	脂肪族ポリエステル骨格ウレタン樹脂			
4	芳香族ポリエステル骨格ウレタン樹脂			

\*1 St: スチレン, AA: アクリル酸, MA: メタクリル酸, HMA: メタクリル酸 n-ヘキシル  
BMA: メタクリル酸 n-ブチル, iso-PA: アクリル酸イソプロピル, 2HEA: アクリル酸2-ヒドロキシプロピル  
2EHA: アクリル酸2-エチルヘキシル, GMA: グリシジルメタクリレート, MMA: メチルメタクリレート、

BA: ブチルアクリレート

\*2 各モノマーは固形分が30質量%であり、カッコ内の数値は各モノマーの共重合樹脂の固形分100質量%に対する固形割合 (質量%) である

表6 処理方法

No.	種類
	単層処理
a	
b	二層処理 (下層: 無機皮膜/上層: 有機樹脂被覆層)

表 7-1

区分	No.	めっき 鋼板		バナジウム化合物 付着量		リン酸化合物 付着量		金属成分 付着量		有機樹脂 付着量		処理方法 種類 乾燥温度		品質評価 *10			
		*1	*2	mg/m <sup>2</sup> *3	*4	mg/m <sup>2</sup> *5	*6	mg/m <sup>2</sup> *7	*8	g/m <sup>2</sup>	*9	°C	*11	*12	着色ムラ	耐水性	耐黒変性
発明例	1	1	1	20	3	20	3	7.2	-	-	a	150	◎	○	○	○	○
発明例	2	1	1	20	4	20	4	6.6	-	-	a	150	○	○	○	○	○
発明例	3	1	1	20	5	20	5	15.6	-	-	a	150	○	○	○	○	○
発明例	4	1	1	20	1	20	A	15.6	-	-	a	150	○	○	○	○	○
発明例	5	1	1	20	1	20	B	6.6	-	-	a	150	○	○	○	○	○
発明例	6	1	1	20	1	20	C	7.2	-	-	a	150	◎	○	○	○	○
発明例	7	1	1	20	1	20	D	7.2	-	-	a	150	◎	○	○	○	○
発明例	8	1	2	20	3	20	3	7.2	-	-	a	150	○	○	○	○	○
発明例	9	1	3	20	3	20	3	7.2	-	-	a	150	○	○	○	○	○
発明例	10	1	4	20	3	20	3	7.2	-	-	a	150	○	○	○	○	○
発明例	11	2	1	20	3	20	3	7.2	-	-	a	150	○	○	○	○	○
発明例	12	3	1	20	3	20	3	7.2	-	-	a	150	○	○	○	○	○
発明例	13	4	1	20	3	20	3	7.2	-	-	a	150	○	○	○	○	○
発明例	14	1	1	50	3	20	3	7.2	-	-	a	150	○	○	○	○	○
比較例	1	1	1	20	-	0	-	0	-	-	a	150	×	×	△	△	△
比較例	2	1	1	20	1	20	-	0	-	-	a	150	◎	○	△	△	△
比較例	3	1	1	20	2	20	-	0	-	-	a	150	△	△	△	△	△
比較例	4	1	1	20	6	20	6	11.4	-	-	a	150	○	○	△	△	△
比較例	5	1	1	20	7	20	7	11.4	-	-	a	150	△	△	△	△	△
比較例	6	1	1	20	8	20	8	11.4	-	-	a	150	△	△	△	△	△
比較例	7	1	5	20	3	20	3	7.2	-	-	a	150	△	△	×	×	×
比較例	8	1	6	20	3	20	3	7.2	-	-	a	150	△	△	×	×	×
比較例	9	1	7	20	3	20	3	7.2	-	-	a	150	△	△	×	×	×
比較例	10	1	8	20	3	20	3	7.2	-	-	a	150	△	△	△	△	△
比較例	11	1	9	20	3	20	3	7.2	-	-	a	150	△	△	△	△	△
比較例	12	1	10	20	3	20	3	7.2	-	-	a	150	△	△	△	△	△
比較例	13	1	-	0	3	20	3	7.2	-	-	a	150	×	×	×	×	×
比較例	14	1	1	250	3	20	3	7.2	-	-	a	150	×	×	×	×	×

\*7 金属 (Al, Mg, Zn) 換算

\*8 “-”は有機樹脂なし

\*9 表 6 の処理方法符号

\*10 “-”は試験実施せず

\*11 120時間後評価

\*12 14日後評価

\*1 表 1 のめっき鋼板No.

\*2 表 2 のバナジウム化合物No.

\*3 バナジウム換算

\*4 表 3 のリン酸化合物No.

\*5 リン換算

\*6 表 4 の金属化合物符号または表 3 のリン酸化合物No.

表 7-2

区分	No.	めっき		バナジウム化合物		リン酸化合物		金属成分		有機樹脂		処理方法		品質評価 *10			
		種	量	種	量	種	量	種	量	種	量	種	量	耐白錆性	耐黒変性	着色ムラ	加工性
発明例	15	*1	20	*2	20	*3	20	*4	20	*5	20	*6	20	*7	20	*8	20
発明例	16	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1
発明例	17	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1
発明例	18	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1
発明例	19	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1
発明例	20	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1
発明例	21	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1
発明例	22	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1
発明例	23	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1
発明例	24	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1
発明例	25	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1
発明例	26	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1
発明例	27	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1
発明例	28	2	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1
発明例	29	3	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1
発明例	30	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1
発明例	31	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1
発明例	32	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1
発明例	33	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1
発明例	34	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1
発明例	35	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1
発明例	36	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1

\*15 ドロービード金型への皮膜付着量大

\*8 表5の有機樹脂No.

\*9 表6の処理方法符号

\*10 "ー" は試験実施せず

\*11 例外として120時間後評価

\*12 例外として14日後評価

\*13 240時間後評価

\*14 28日後評価

\*1 表1のめっき鋼板No.

\*2 表2のバナジウム化合物No.

\*3 バナジウム換算

\*4 表3のリン酸化合物No.

\*5 リン換算

\*6 表4の金属化合物符号または表3のリン酸化合物No.

\*7 金属 (Al, Mg, Zn) 換算

表 7-3

表 7-3

区分	No.	めっき 鋼板	バナジウム化合物		リン酸化合物		金属成分		有機樹脂		処理方法		品質評価 *10						
			種類	付着量 mg/m <sup>2</sup> *3	種類	付着量 mg/m <sup>2</sup> *4	種類	付着量 mg/m <sup>2</sup> *5	種類	付着量 mg/m <sup>2</sup> *6	種類	付着量 g/m <sup>2</sup> *7	種類	乾燥温度 °C	耐白錆性 *13	耐黒変性 *14	耐水試験後 着色ムラ	密着性	加工性
発明例	37	1	1	20	1	1	20	B	6.6	2-6	a	150	○	○	○	○	○	○	◎
発明例	38	1	1	20	1	1	20	C	7.2	2-6	a	150	◎	○	○	○	○	○	◎
発明例	39	1	1	20	1	1	20	D	7.2	2-6	a	150	◎	○	○	○	○	○	◎
発明例	40	1	2	20	3	3	20	3	7.2	2-6	a	150	○	○	○	○	○	○	○
発明例	41	1	3	20	3	3	20	3	7.2	2-6	a	150	○	○	○	○	○	○	○
発明例	42	1	4	20	3	3	20	3	7.2	2-6	a	150	○	○	○	○	○	○	○
発明例	43	2	1	20	3	3	20	3	7.2	2-6	a	150	○*11	○*12	○	○	○	○	○
発明例	44	3	1	20	3	3	20	3	7.2	2-6	a	150	○*11	○*12	○	○	○	○	○
発明例	45	1	1	50	3	3	20	3	7.2	2-6	a	150	○	○	○	○	○	○	○
発明例	46	1	1	20	3	3	20	3	7.2	2-6	a	150	◎	◎	○	○	○	◎	◎
発明例	47	1	1	20	3	3	20	3	7.2	2-6	a	150	○	○	○	○	○	○	○
発明例	48	1	1	20	3	3	20	3	7.2	2-6	a	150	○	○	○	○	○	○	○
発明例	49	1	1	20	3	3	20	3	7.2	2-6	b	150+150	◎	◎	○	○	○	◎	◎
発明例	50	1	1	20	3	3	20	3	7.2	2-1	a	150	◎	◎	○	○	○	◎	◎
発明例	51	1	1	20	3	3	20	3	7.2	2-2	a	150	◎	◎	○	○	○	◎	◎
発明例	52	1	1	20	3	3	20	3	7.2	2-3	a	150	◎	◎	○	○	○	◎	◎
発明例	53	1	1	20	3	3	20	3	7.2	2-4	a	150	◎	◎	○	○	○	◎	◎
発明例	54	1	1	20	3	3	20	3	7.2	2-5	a	150	◎	◎	○	○	○	◎	◎
発明例	55	1	1	20	3	3	20	3	7.2	2-7	a	150	◎	◎	○	○	○	◎	◎
発明例	56	1	1	20	3	3	20	3	7.2	2-8	a	150	◎	◎	○	○	○	◎	◎
発明例	57	1	1	20	3	3	20	3	7.2	2-9	a	150	◎	◎	○	○	○	◎	◎
発明例	58	1	1	20	3	3	20	3	7.2	2-10	a	150	◎	◎	○	○	○	◎	◎
発明例	59	1	1	20	3	3	20	3	7.2	2-11	a	150	◎	◎	○	○	○	◎	◎

\*15 ドローピード金型への皮膜付着量大

\*9 表 6 の処理方法符号

\*10 "ー" は試験実施せず

\*11 例外として120時間後評価

\*12 例外として14日後評価

\*13 240時間後評価

\*14 28日後評価

\*1 表 1 のめっき鋼板No.

\*2 表 2 のバナジウム化合物No.

\*3 バナジウム換算

\*4 表 3 のリン酸化合物No.

\*5 リン換算

\*6 表 4 の金属化合物符号または表 3 のリン酸化合物No.

\*7 金属 (Al, Mg, Zn) 換算

\*8 表 5 の有機樹脂No.

表 7-4

区分	No.	めっき		パナジウム化合物		リン酸化合物		金属成分		有機樹脂		処理方法		品質評価 *10			加工性
		鋼板	種類	付着量	種類	付着量	種類	付着量	種類	付着量	種類	乾燥温度	耐白錆性	耐黒変性	着色ムラ	皮膜密着性	
		*1	*2	mg/m <sup>2</sup> *3	*4	mg/m <sup>2</sup> *5	*6	mg/m <sup>2</sup> *7	*8	g/m <sup>2</sup>	*9	°C	*13	*14			
比較例	15	1	1	20	-	0	-	0	1	1.5	a	150	x	x	△	○	
比較例	16	1	1	20	1	20	-	0	1	1.5	a	150	◎	○	△	○	
比較例	17	1	1	20	2	20	-	0	1	1.5	a	150	△	△	△	○	
比較例	18	1	1	20	6	20	6	11.4	1	1.5	a	150	○	○	△	○	
比較例	19	1	1	20	7	20	7	11.4	1	1.5	a	150	△	○	△	○	
比較例	20	1	1	20	8	20	8	11.4	1	1.5	a	150	△	○	△	○	
比較例	21	1	5	20	3	20	3	7.2	1	1.5	a	150	△	○	x	-	
比較例	22	1	6	20	3	20	3	7.2	1	1.5	a	150	△	○	x	-	
比較例	23	1	7	20	3	20	3	7.2	1	1.5	a	150	△	○	x	-	
比較例	24	1	8	20	3	20	3	7.2	1	1.5	a	150	△	△	-	-	
比較例	25	1	9	20	3	20	3	7.2	1	1.5	a	150	△	△	-	-	
比較例	26	1	10	20	3	20	3	7.2	1	1.5	a	150	△	△	-	-	
比較例	27	1	-	0	3	20	3	7.2	1	1.5	a	150	x	x	-	-	
比較例	28	1	1	200	3	20	3	7.2	1	1.5	a	150	△	△	-	-	
比較例	29	1	1	20	3	20	3	7.2	1	0.3	a	150	○	△	○	x	
比較例	30	1	1	20	3	20	3	7.2	1	8	a	150	○	△	○	◎	
比較例	31	1	1	20	-	0	-	0	2-6	1.5	a	150	x	x	△	◎	
比較例	32	1	1	20	1	20	-	0	2-6	1.5	a	150	◎	○	△	◎	
比較例	33	1	1	20	2	20	-	0	2-6	1.5	a	150	△	△	△	◎	
比較例	34	1	1	20	6	20	6	11.4	2-6	1.5	a	150	○	○	○	◎	
比較例	35	1	1	20	7	20	7	11.4	2-6	1.5	a	150	△	○	△	◎	
比較例	36	1	1	20	8	20	8	11.4	2-6	1.5	a	150	△	○	△	◎	
比較例	37	1	5	20	3	20	3	7.2	2-6	1.5	a	150	△	○	x	-	
比較例	38	1	6	20	3	20	3	7.2	2-6	1.5	a	150	△	○	x	-	
比較例	39	1	7	20	3	20	3	7.2	2-6	1.5	a	150	△	○	x	-	
比較例	40	1	8	20	3	20	3	7.2	2-6	1.5	a	150	△	○	x	-	
比較例	41	1	9	20	3	20	3	7.2	2-6	1.5	a	150	△	△	-	-	
比較例	42	1	10	20	3	20	3	7.2	2-6	1.5	a	150	△	△	-	-	
比較例	43	1	-	0	3	20	3	7.2	2-6	1.5	a	150	△	△	-	-	
比較例	44	1	1	200	3	20	3	7.2	2-6	1.5	a	150	x	x	-	-	
比較例	45	1	1	20	3	20	3	7.2	2-6	0.3	a	150	○	△	-	-	
比較例	46	1	1	20	3	20	3	7.2	2-6	8	a	150	○	△	○	x	
																◎*15	

\*9 表 6 の処理方法符号  
 "ー" は試験実施せず  
 \*10 240時間後評価  
 \*13 28日後評価  
 \*14 ドロービード金型への皮膜付着量大  
 \*15

\*5 リン換算  
 \*6 表 4 の金属化合物符号または表 3 のリン酸化合物No.  
 \*7 金属 (Al, Mg, Zn) 換算  
 \*8 表 5 の有機樹脂No.

\*1 表 1 のめっき鋼板No.  
 \*2 表 2 のパナジウム化合物No.  
 \*3 パナジウム換算  
 \*4 表 3 のリン酸化合物No.

#### 産業上の利用可能性

本発明の表面処理鋼板は、表面処理皮膜中にクロムのような人体や環境に有害となる物質を含むことなく優れた耐食性を発現し、かつ表面外観にも優れる。よって、その製造工程は、無公害化が可能なうえ、得られる表面処理鋼板は、環境調和型表面処理鋼板として、自動車用、家電用、建材用等に広く用いることが出来る。

## 請求の範囲

## 1. 鋼板、

該鋼板の少なくとも片面に、亜鉛およびアルミニウムからなる群より選ばれる少なくとも1種の金属を含有するめっき層、および

該めっき層の上に、Al、MgおよびZnからなる群より選ばれる少なくとも1種の金属、4価バナジウムの化合物、およびりん酸基を含有する皮膜、を有する表面処理鋼板。

2. 該皮膜が、クロムを含有しない皮膜である請求項1に記載の表面処理鋼板。

3. 該4価バナジウム化合物の片面当りの付着量がバナジウム換算で1～200mg/m<sup>2</sup>である請求項1に記載の表面処理鋼板。

4. 該りん酸基の片面当りの付着量が、リン換算で5～800mg/m<sup>2</sup>である請求項1に記載の表面処理鋼板。

5. 該皮膜の厚みが5μm以下である請求項1に記載の表面処理鋼板。

6. 該皮膜が、さらに有機樹脂を含有する請求項1に記載の表面処理鋼板。

7. 該有機樹脂の片面当りの付着量が0.5～5g/m<sup>2</sup>である請求項6に記載の表面処理鋼板。

8. 該有機樹脂が、水溶性および水分散性の有機樹脂群から選ばれる少なくとも1種の樹脂である請求項6に記載の表面処理鋼板。

9. 該有機樹脂が、スチレン(a)、(メタ)アクリル酸(b)、炭素数1～6のアルキル鎖を持つ(メタ)アクリル酸エステル(c)と、これらの成分(a)～(c)と共重合可能なオレフィン(d)との共重合樹脂である請求項6に記載の表面処理鋼板。

10. 該共重合樹脂の固形分100質量%に対し、スチレン(a)の固形分が20～60質量%、(メタ)アクリル酸(b)の固形分が0.5～10質量%、炭素数1～6のアルキル鎖を持つ(メタ)アクリル酸エステル(c)の固形分が20～60質量%である有機樹脂である請求項9に記載の表面処理鋼板。

11. 該皮膜の表面に、さらに厚みが $0.01 \sim 5 \mu\text{m}$ の有機樹脂被覆層を有する請求項1に記載の表面処理鋼板。
12. 該有機樹脂の片面当りの付着量が $0.5 \sim 5 \text{ g/m}^2$ の表面処理皮膜を有する請求項11に記載の表面処理鋼板。
13. 該有機樹脂が、水溶性および水分散性の有機樹脂群から選ばれる少なくとも1種の樹脂である請求項11に記載の表面処理鋼板。
14. 該有機樹脂が、スチレン(a)、(メタ)アクリル酸(b)、炭素数1～6のアルキル鎖を持つ(メタ)アクリル酸エステル(c)と、これらの成分(a)～(c)と共重合可能なオレフィン(d)との共重合樹脂である請求項11に記載の表面処理鋼板。
15. 該共重合樹脂の固形分100質量%に対し、スチレン(a)の固形分が20～60質量%、(メタ)アクリル酸(b)の固形分が0.5～10質量%、炭素数1～6のアルキル鎖を持つ(メタ)アクリル酸エステル(c)の固形分が20～60質量%である有機樹脂である請求項14に記載の表面処理鋼板。
16. 該めっきが、アルミニウムを25～75質量%含有する亜鉛とアルミニウムの合金めっきである請求項1～15のいずれかに記載の表面処理鋼板。
17. 鋼板の少なくとも片面に設けた亜鉛およびアルミニウムからなる群より選ばれる少なくとも1種の金属を含有するめっき層の上に、Al、MgおよびZnからなる群より選ばれる少なくとも1種の金属、4価バナジウムの化合物およびりん酸基を含有する処理液を付着させた後、到達板温 $60 \sim 250^\circ\text{C}$ で乾燥する表面処理鋼板の製造方法。
18. 該処理液にさらに有機樹脂を加えた前記請求項17に記載の表面処理鋼板の製造方法。
19. 前記請求項17に記載の乾燥工程に引き続き、さらに有機樹脂を含有する処理液を付着させた後、到達板温 $60 \sim 250^\circ\text{C}$ で乾燥する表面処理鋼板の製造方法。



20. 該有機樹脂が、スチレン (a)、(メタ) アクリル酸 (b)、炭素数 1～6 のアルキル鎖を持つ (メタ) アクリル酸エステル (c) と、これら成分 (a) ～ (c) と共重合可能なオレフィン (d) との共重合体である請求項 18 あるいは 19 に記載の表面処理鋼板の製造方法。

21. 該めっきが、アルミニウムを 25～75 質量%含有する亜鉛とアルミニウムの合金めっきである請求項 17～19 のいずれかに記載の表面処理鋼板の製造方法。

22. 亜鉛系、アルミニウム系、Al-Zn 系の中から選択されるいずれか 1 種のめっき鋼板の表面に、4 価の価数を有するバナジウム化合物とリン酸化合物と Al、Mg、Zn の中から選ばれる少なくとも 1 種の金属化合物を含有する表面処理皮膜が形成されていることを特徴とする耐食性および皮膜外観に優れる表面処理鋼板。

# INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2004/011128

## A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

Int.Cl<sup>7</sup> C23C22/42, C23C28/00, C09D125/04, C09D5/08

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

## B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

Int.Cl<sup>7</sup> C23C22/42, C23C28/00, C09D125/04, C09D5/08

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Jitsuyo Shinan Koho	1922-1996	Toroku Jitsuyo Shinan Koho	1994-2004
Kokai Jitsuyo Shinan Koho	1971-2004	Jitsuyo Shinan Toroku Koho	1996-2004

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)

## C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	WO 00-61835 A1 (Toyobo Co., Ltd.), 19 October, 2000 (19.10.00), Page 5, lines 17 to 25; examples; page 9, line 8 to page 10, line 12 & AU 3677000 A	1-5, 11-13, 17, 19, 22 6-10, 14-16, 18, 20, 21
Y	JP 2002-30460 A (Nihon Parkerizing Co., Ltd.), 31 January, 2002 (31.01.02), Par. Nos. [0012] to [0014], [0021], [0033] & US 2003-209293 A1 & WO 1086016 A2 & CN 1386901 A	6-10, 14-16, 18, 20, 21

☒ Further documents are listed in the continuation of Box C.

☐ See patent family annex.

* Special categories of cited documents:	"T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention
"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance	"X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone
"E" earlier application or patent but published on or after the international filing date	"Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art
"L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)	"&" document member of the same patent family
"O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means	
"P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed	

Date of the actual completion of the international search  
01 November, 2004 (01.11.04)

Date of mailing of the international search report  
16 November, 2004 (16.11.04)

Name and mailing address of the ISA/  
Japanese Patent Office

Authorized officer

Facsimile No.

Telephone No.

## INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2004/011128

## C (Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
Y	JP 55-131176 A (Oxy Metal Industries Corp.), 11 October, 1980 (11.10.80), Page 3, upper right column, line 20 to lower right column, line 16; sample No.7 of examples & US 4264378 A & EP 15020 A1 & DE 2905535 A & GB 2041987 A	6-10,14-15, 18,20,21
Y	JP 2000-26980 A (Toyobo Co., Ltd.), 25 January, 2000 (25.01.00), Par. Nos. [0014] to [0018], [0068] & US 2002-98345 A1 & EP 952193 A1 & AT 233797 T	9,10,14,15, 20
A	JP 2002-146554 A (Kiwa Kagaku Yakuhin Kabushiki Kaisha), 22 May, 2002 (22.05.02), (Family: none)	1-22

## 国際調査報告

国際出願番号 PCT/JP2004/011128

## A. 発明の属する分野の分類 (国際特許分類 (IPC))

Int. Cl<sup>7</sup> C23C22/42, C23C28/00, C09D125/04, C09D5/08

## B. 調査を行った分野

調査を行った最小限資料 (国際特許分類 (IPC))

Int. Cl<sup>7</sup> C23C22/42, C23C28/00, C09D125/04, C09D5/08

最小限資料以外の資料で調査を行った分野に含まれるもの

日本国実用新案公報 1922-1996年  
 日本国公開実用新案公報 1971-2004年  
 日本国登録実用新案公報 1994-2004年  
 日本国実用新案登録公報 1996-2004年

国際調査で使用した電子データベース (データベースの名称、調査に使用した用語)

## C. 関連すると認められる文献

引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求の範囲の番号
X Y	WO 00-61835 A1 (東洋紡績株式会社), 2000. 10. 19, 第5頁第17-25行、実施例欄、第9頁第8行-第10頁第12行 & AU 3677000 A	1-5, 11-13, 17, 19, 22 6-10, 14-16, 18, 20, 21
Y	JP 2002-30460 A (日本パーカライジング株式会社), 2002. 01. 31, 【0012】 - 【0014】 欄、【0021】 欄、【0033】 欄 & US 2003-209293 A1, & WO 1086016 A2, & CN 1386901 A	6-10, 14-16, 18, 20, 21

☒ C欄の続きにも文献が列挙されている。☐ パテントファミリーに関する別紙を参照。

## \* 引用文献のカテゴリー

「A」 特に関連のある文献ではなく、一般的技術水準を示すもの  
 「E」 国際出願日前の出願または特許であるが、国際出願日以後に公表されたもの  
 「L」 優先権主張に疑義を提起する文献又は他の文献の発行日若しくは他の特別な理由を確立するために引用する文献 (理由を付す)  
 「O」 口頭による開示、使用、展示等に言及する文献  
 「P」 国際出願日前で、かつ優先権の主張の基礎となる出願

の日の後に公表された文献  
 「T」 国際出願日又は優先日後に公表された文献であって出願と矛盾するものではなく、発明の原理又は理論の理解のために引用するもの  
 「X」 特に関連のある文献であって、当該文献のみで発明の新規性又は進歩性がないと考えられるもの  
 「Y」 特に関連のある文献であって、当該文献と他の1以上の文献との、当業者にとって自明である組合せによって進歩性がないと考えられるもの  
 「&」 同一パテントファミリー文献

国際調査を完了した日

01. 11. 2004

国際調査報告の発送日

16.11.2004

国際調査機関の名称及びあて先

日本国特許庁 (ISA/JP)  
 郵便番号 100-8915  
 東京都千代田区霞が関三丁目4番3号

特許庁審査官 (権限のある職員)

大畑 通隆

4 R

9443

電話番号 03-3581-1101 内線 3469

## C (続き). 関連すると認められる文献

引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求の範囲の番号
Y	JP 55-131176 A (オキシ・メタル・インダストリーズ・コーポレーション), 1980. 10. 11, 第3頁右上欄第20行ー左下欄第16行、実施例の試料7 & US 4264378 A, & EP 15020 A1, & DE 2905535 A, & GB 2041987 A	6-10, 14-15, 18, 20, 21
Y	JP 2000-26980 A (東洋紡績株式会社), 2000. 01. 25, 【0014】 - 【0018】 欄、【0068】 欄 & US 2002-98345 A1, & EP 952193 A1, & AT 233797 T	9, 10, 14, 15, 20
A	JP 2002-146554 A (貴和化学薬品株式会社), 2002. 05. 22 (ファミリーなし)	1-22